

基于紫外-可见光光谱法研究长期不同施肥 对砖红壤溶解性有机质化学性质的影响

赵雄威¹, 吴东明², 李勤奋², 王旭^{1*}, 陈森²

1. 海南大学生态与环境学院, 海南海口 570228

2. 中国热带农业科学院环境与植物保护研究所, 海南海口 571101

摘要 溶解性有机质(DOM)是土壤中最活跃的一部分,具有重要的生态环境意义。明确不同施肥方式对DOM化学性质的影响,可为土壤肥力管理提供依据。因此,该试验以连续四年的不同施肥管理为基础,结合紫外-可见吸收光谱,探求不同施肥方式下,土壤中溶解性有机质的含量和化学性质的变化情况。试验共设置4个处理:CK(不施肥);CF(化肥);OG(有机肥);ST(秸秆)。结果表明,与CK组相比,OG和ST的DOC(溶解性有机碳)含量为95.97和104.89 mg·kg⁻¹,分别是CK组的129%和141%。相反,CF的DOC含量为15.32 mg·kg⁻¹,仅为CK组的21%。OG显著提高了有色溶解性有机质[CDOM,以 $\alpha(355)$ 表征]含量,是CK组的2.76倍,ST无明显变化;CF则显著降低CDOM含量,仅为CK组的0.55倍。施用OG导致土壤紫外吸收曲线红移,表明有机肥的施用能够提高土壤DOM的共轭双键物质含量和腐殖化程度;与CK相比,OG中DOM的芳香性、疏水性、腐殖化程度的特征常数SUVA₂₅₄, SUVA₂₆₀和SUVA₂₈₀增大,揭示了有机肥的施用能够提高DOM的芳香性、疏水性组分以及腐殖化程度,秸秆处理增加不明显。施用化肥则出现明显降低。吸光度比值A₂₅₀/A₃₅₄,相比CK,CF显著增加,表明施用化肥使DOM分子变小,OG和ST处理无明显变化;秸秆施用导致A₄₆₅/A₆₆₅显著增加,表明秸秆能够有效提高DOM中蛋白质和碳水化合物含量;施用有机肥和秸秆A₃₀₀/A₄₀₀均大于3.5,表明土壤中DOM主要以富里酸为主,而施用化肥A₃₀₀/A₄₀₀明显低于3.5,表明土壤中DOM主要以胡敏酸为主。施用化肥出现S_R>1,不施肥、有机肥、秸秆三者的S_R<1,也表明了有机肥、秸秆能够增加分子量。有机肥和秸秆能够有效增加土壤DOM含量,提升土壤肥力。尤其是施用有机肥,更能显著增加土壤DOM的共轭物质、腐殖化程度、疏水比例、芳香性以及分子量。而长期施用化肥则导致耕层土壤肥力降低。

关键词 溶解性有机质;化学性质;施肥方式;紫外-可见吸收光谱

中图分类号: S14 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-3210-07

引言

溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM),通常是指能够通过0.45 μm滤膜且溶于水、酸或碱溶液中的一种具有不同结构和分子量大小的有机分子混合物,广泛存在于土壤、沉积物和水体中^[1]。DOM尽管在土壤中含量占比非常低,但具有极高的生物化学活性,是土壤生态系统中最活跃的有机组分。DOM对全球碳循环、生态系统的能量输入和

物质循环具有至关重要的作用^[2]。DOM对环境变化的响应很灵敏,能反映出土壤有机碳的动态变化^[3]。研究表明,DOM的环境效应与其化学性质密切相关,包括芳香性、分子量和物质组成等。通常亲水性DOM可作为土壤中微生物的能量物质,对微生物的活性、丰富度和种群结构产生影响^[4]。疏水性DOM能够与疏水性污染物产生较强的结合能力;含有较多亲水性官能团的DOM对重金属有着较强的络合和吸附能力^[5]。因此,理解DOM化学性质将有助于评估和预测DOM的生态环境效应。

收稿日期:2021-07-04,修订日期:2022-03-15

基金项目:国家自然科学基金项目(42007135),海南省自然科学基金项目(420QN315),中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金项目(1630042021013,1630042021010,1630012021023)资助

作者简介:赵雄威,1995年生,海南大学生态与环境学院硕士研究生 e-mail: zhaoxiongweiyo@163.com

* 通讯作者 e-mail: 75194718@qq.com

土壤中的 DOM 受土地管理措施影响显著^[6]。有机-无机管理作为农业管理典型模式，其对土壤碳特征的影响，是土壤学和环境科学领域的研究热点^[7]。研究表明，有机肥与化肥均能增加土壤中溶解性有机质含量^[8]。也有研究认为，化肥的长期使用对土壤 DOM 没有显著影响^[9]。迄今为止，大多数研究仅关注不同施肥方式对 DOM 数量的影响，而对 DOM 化学性质少有关注。近年来，紫外-可见光吸收光谱 (UV-Vis) 因操作简单、样品无损、信息量大等优点，在表征 DOM 方面得到广泛应用。它通过光谱特征、吸光度比值等方法可有效揭示 DOM 的分子量、芳香性等化学特性^[7]。

不同施肥方式对土壤 DOM 的影响还与土壤类别密切相关。然而，过去大多关注潮土、黄土、黑土等温带土壤，对热带砖红壤少有关注。与温带土壤不同，砖红壤的 pH 低、有机质含量低、矿物组成丰富，可能导致施肥对土壤 DOM 产生的作用效应不同。理论上，低 pH 和有机质含量更有利于外源有机碳的固定；化学施肥可导致土壤矿物晶质化；有机施肥则相反^[10-11]。假设：有机物料输入可能有利于增加土壤

DOM 芳香类物质的累积。化肥可能导致 DOM 的含量降低和结构改变。为验证该假设，以紫外-可见光光谱为表征手段，研究了连续四年不同施肥后砖红壤 DOM 的化学性质。研究结果将丰富土壤有机循环理论，并为热区砖红壤碳管理提供基础数据。

1 实验部分

1.1 试验地概况

试验地点位于海南省文昌市中国热带农业科学院环植所基地。地处东经 110.46°，北纬 19.32°，土壤质地为砂壤土，土壤类型为砖红壤，肥力水平较低，土壤基本理化性质见表 1。常年降雨量 1 721.6 mm，雨季主要集中在 5—10 月份，占全年降水的 79%。年均温度 23.9℃，积温为 8 474.3℃，为热带海洋季风气候。极端天气通常为夏季暴雨和春季干旱。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested soil

土壤深度/cm	pH	有机质/(g·kg ⁻¹)	全氮/(g·kg ⁻¹)	硝态氮/(mg·kg ⁻¹)	铵态氮/(mg·kg ⁻¹)	全磷/(g·kg ⁻¹)	全钾/(g·kg ⁻¹)	有效磷/(mg·kg ⁻¹)	速效钾/(mg·kg ⁻¹)	容重/(g·cm ⁻³)
0~20	5.32	9.51	0.30	1.79	0.17	0.29	0.90	1.60	35.62	1.72

1.2 样品采集

试验种植制度为辣椒-豆角轮作。试验共设计 4 个田间处理，分别为，①CK(不施肥)；②NPK(氮磷钾)；③OG(有机肥)；④ST(秸秆还田)；化肥分别为尿素、过磷酸钙和氯化钾，有机肥为羊粪。试验期间每年肥料施用量为：氮肥 300 kg·hm⁻²，磷肥 200 kg·hm⁻²，钾肥 300 kg·hm⁻²，有机肥 24 000 kg·hm⁻²，秸秆 3 200 kg·hm⁻²。2020 年 4 月，于辣椒收获后，采用 S 形采样法采集 0~20 cm 的土壤样品，每个处理采集三个重复，运回实验室风干后过 20 目金属筛。

1.3 DOM 的制备与定量

采用震荡法提取 DOM^[7]，称取过 20 目金属筛的风干土 10 g 于离心管中，加入超纯水 50 mL(土水比例按照 1:5 混合)，置于 25℃、200 r·min⁻¹ 震荡仪中震荡 24 h，10 000 r·min⁻¹ 离心 10 min，将上清液过 0.45 μm 水系滤膜，即得到土壤 DOM 溶液。放于 4℃ 冰箱中保存，用总有机碳/氮分析仪测定 DOM 中的 DOC 含量。

1.4 DOM 光谱分析

用紫外-可见分光光度计测定 DOM 吸收光谱，以超纯水作为空白用以校准基线，选用 200~700 nm 的波段范围，以 1 nm 为间隔进行扫描，获得吸光度 A，根据式(1)计算吸收系数 A

$$\alpha_g(\lambda) = 2.303A/b \quad (1)$$

式(1)中： λ 为波长 (nm)； $\alpha_g(\lambda)$ 为波长 λ 处的吸收系数 (m⁻¹)； b 为光程路径 (m)。对于 DOM 光谱性质的研究常用方法为利用吸光度表征 DOM 的化学性质，本研究选取 254 nm 波长下单位吸光度值 SUVA₂₅₄ 用来表征 DOM 芳香

性，SUVA₂₅₄ 是 DOM 在 254 nm 下的吸光系数与 DOC 浓度之比，SUVA₂₅₄ 越大，表示芳香化程度越高^[12]；选取 260 nm 波长下单位吸光度值 SUVA₂₆₀ 和 280 nm 波长下单位吸光度值 SUVA₂₈₀ 分别用来表征 DOM 分子的疏水性和分子量；用波长 250 和 365 nm 处吸光度之比 A_{250}/A_{365} 表征 DOM 分子大小^[2]，波长 300 和 400 nm 处吸光度比值 A_{300}/A_{400} 表征 DOM 腐殖化程度^[13]，波长 465 和 665 nm 处的吸光度比值 A_{465}/A_{665} 表征 DOM 的蛋白质和碳水化合物含量^[14]；利用 355 nm 处的吸收系数表征有色溶解性有机物的相对浓度^[15]。

吸收光谱曲线斜率(S)是光谱模型中一种重要信息，本研究采用紫外波段光谱(275~295 nm)进行 S 值计算，公式为

$$\alpha(\lambda) = \alpha(\lambda_\gamma)e^{[S(\lambda_\gamma-\lambda)]} \quad (2)$$

式(2)中： $\alpha(\lambda)$ 为测定波长的吸收系数， $\alpha(\lambda_\gamma)$ 为参照波长的吸收系数，选取 $S_{275\sim 295}$ 反映 DOM 光降解程度，因为其对于光辐射较为敏感。此外 $S_{275\sim 295}$ 还提供了 DOM 组成特征信息，表征 DOM 分子量大小及光化学反应活性等，该 S 值大小与分子量大小呈反比^[16]。

光谱斜率比值 S_R [见式(3)]

$$S_R = S_{275\sim 295}/S_{350\sim 400} \quad (3)$$

有研究表明 S_R 的相对稳定性较好，常被用来表征 DOM 的来源组成和结构变化^[15]， S_R 与 DOM 浓度无关， S_R 值越高，则 DOM 分子量越低，代表着 DOM 多为最近产生或者以外源输入为主。当 DOM 以内源为主时或者光漂白作用较强时，则 S_R 值较大^[2]。

1.5 数据处理

2D-COS 分析可通过信号峰之间变化的关系揭示不同 DOM 组分在生物降解中的反应顺序。首先, 将获得的 DOM 紫外光谱数据集进行归一化处理, 并形成矩阵。随后, 采用 2D-shige 软件对紫外-可见光光谱进行分析, 获得同步-异步图谱。采用 Microsoft Excel 2018 与 Matlab2018b 对紫外特性参数进行计算, 利用 SPSS26 软件进行数据分析, 采用单因素方差分析比较不同处理间的光谱特征与 DOC 含量的差异性 ($p < 0.05$ 为显著差异), 相关性分析采用 Pearson 相关系数分析法 ($p < 0.05$ 为显著相关, $p < 0.01$ 为极显著相关), 用 Origin2021 软件进行相关图表的制作。

2 结果与讨论

2.1 不同施肥模式对土壤 DOM 的影响

DOC 是衡量土壤 DOM 碳库含量的重要指标。如图 1 所示, 不同施肥方式下的土壤 DOM 含量具有显著差异, 表明施肥对土壤 DOM 含量具有显著影响。DOM 含量变化范围为 $15.32 \sim 104.89 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 由低到高分别为 $\text{CF} < \text{CK} < \text{OG} < \text{ST}$ 。与 CK 相比, 施用有机肥可显著提高土壤 DOC 含量至 $95.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是 CK 组的 1.29 倍。同样, 施用秸秆的土壤 DOM 也呈现增长现象, 增加至 $104.89 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。有机物料输入可显著增加土壤中的 DOM。石丽红^[8]和郭万里^[17]的研究也发现了类似的结果。原因可能是, 有机肥和秸秆中的有机物质在腐熟期间释放了水溶性有机物质; 此外, 有机肥和秸秆本身含有大量容易分解的 DOC。然而施用化肥的土壤 DOC 含量仅有 $15.32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远低于 CK 组, 表明化肥的连续使用导致了土壤 DOC 的流失。这与 Xiao^[18]的研究结果一致, 原因可能是化肥的施用, 降低了碳氮比, 加速了土壤微生物的矿化作用。

2.2 不同施肥下土壤 DOM 紫外-可见吸收光谱特征

利用紫外-可见吸收光谱能够反映出土壤有机质分子结构的复杂程度和腐殖化程度。四种管理措施中土壤 DOM 的可见吸收光谱特征如图 2(a), 结果显示, 在不同处理下, 总体上吸收系数随着波长的增加不断递减, 从 650 nm 以后吸收

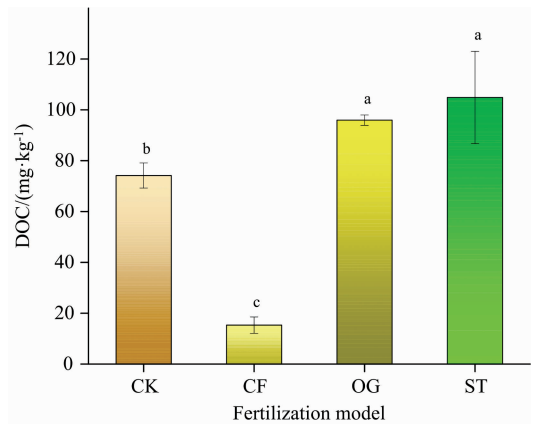


图 1 不同施肥处理下土壤溶解性有机碳含量

注: 不同施肥柱子上的不同小写字母(a, b, c)代表处理间差异达到显著水平 ($p < 0.05$), 下同

Fig. 1 Soil DOC content under different fertilization

Notes: Different lowercase letters on the same soil column represent significant (a, b, c) differences between treatments ($p < 0.05$)

逐渐趋于 0。但是不同施肥方式下土壤 DOM 的光谱曲线存在着显著差异, 其中施用有机肥的土壤 DOM 吸收光谱向长波方向移动最明显, 表明不同施肥方式下土壤 DOM 具有不同的化学性质。从图 2(b)所示 200~700 nm 的变异系数来看也证明了这一点, 其变异系数在 44.80%~68.5% 之间, 变异系数在 380 和 670 nm 处出现了两个显著的峰值, 进一步说明具有这种紫外吸收特征的物质对土地利用变化的响应非常灵敏。紫外-可见光谱曲线也能用于表征土壤 DOM 的化学性质。在图 2(a)中可以看出 260~280 nm 处出现了显著肩峰, 可能是由于土壤 DOM 含有两个双键的共轭体系(例如苯环、共轭二烯等)^[2]。此外, 在 330~370 nm 处还存在一个次级肩峰, 说明土壤 DOM 中可能含有脂肪族醛酮化合物或者芳香族醛酮化合物。结果表明, 施用有机肥会导致溶解性有机质的紫外-可见光谱图出现红移现象, 表明其能够增加土壤腐殖化程度, 显著提高土壤中的双键共轭物质含量。

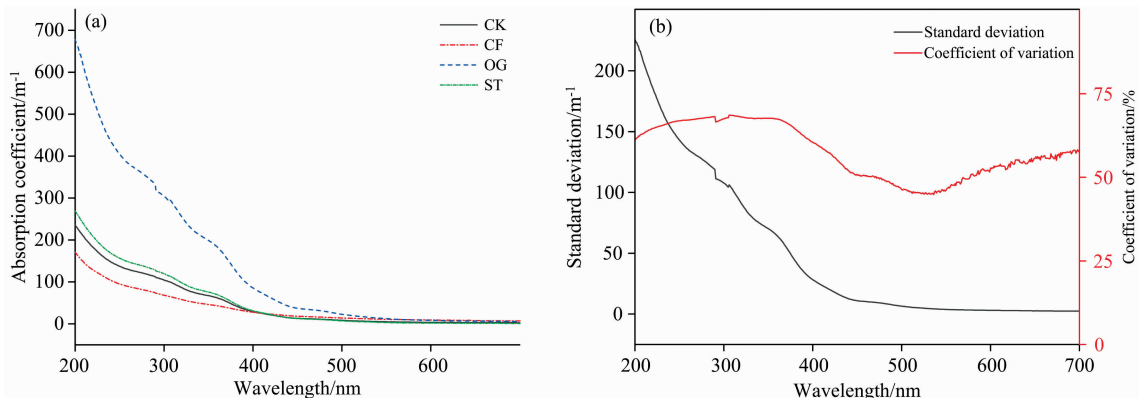


图 2 不同施肥处理下土壤溶解性有机质的紫外-可见光谱特征

Fig. 2 Characteristics of UV-Visible absorption spectrum of soil DOM in different fertilization

2.3 不同施肥模式下土壤 DOM 的紫外特性参数分析

2.3.1 紫外光谱特征吸收值

采用 DOM 的紫外特征参数来表征 DOM 的化学性质。SUVA₂₅₄、SUVA₂₆₀ 和 SUVA₂₈₀ 三个特征值分别与芳香性、疏水性、平均分子量成正比。从图 3(a,b,c) 分别可以看出不同的施肥方式明显改变了土壤 DOM 的三种特征参数值, 并且四种施肥方式中 SUVA₂₅₄、SUVA₂₆₀ 和 SUVA₂₈₀ 三种特征参数呈现出相同趋势, 均是有机肥 > 秸秆 > 不施肥 > 化肥。其中与 CK 处理相比, OG 处理增加最为明显, SUVA₂₅₄、SUVA₂₆₀ 和 SUVA₂₈₀, 三种特征参数分别增加了 180.2%,

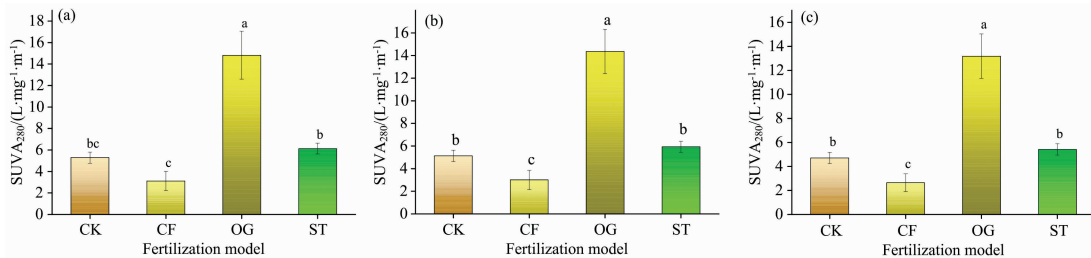


图 3 不同施肥处理下光谱吸收值 SUVA₂₅₄ (a), SUVA₂₆₀ (b) 和 SUVA₂₈₀ (c)

Fig. 3 Spectral absorption values under four fertilization managements SUVA₂₅₄ (a), SUVA₂₆₀ (b), SUVA₂₈₀ (c)

2.3.2 紫外可见光谱吸收比

不同施肥处理对 DOM 特征性紫外可见光谱吸收比也有影响。 A_{250}/A_{365} 表征土壤 DOM 分子量大小, 其值越大, 表示 DOM 分子量越小^[2]。从图 4(a,b,c) 分别可以看出, 相对于不施肥处理, 不同的施肥方式下 A_{250}/A_{365} 均有着升高趋势, 其中在施用化肥处理下 A_{250}/A_{365} 上升最多, 上升幅度为 7.7%, 其他处理之间无明显差异, 表明施用化肥使土壤 DOM 分子结构简单化。 A_{300}/A_{400} 能够反映 DOM 的腐殖化程度、芳香性结构等。 $A_{300}/A_{400} < 3.5$ 时, DOM 是以胡敏酸为主; $A_{300}/A_{400} > 3.5$ 时, DOM 是以富里酸为主。施用化肥处

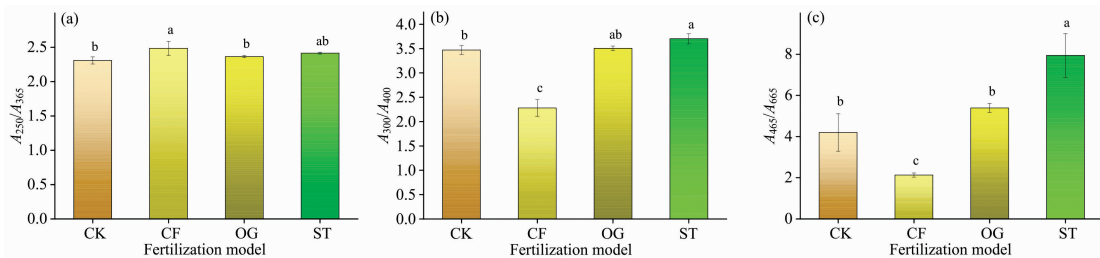


图 4 不同施肥处理下光谱吸收比 A_{250}/A_{365} (a), A_{300}/A_{400} (b), A_{465}/A_{665} (c)

Fig. 4 Spectral absorption ratio under four fertilization managements A_{250}/A_{365} (a), A_{300}/A_{400} (b), A_{465}/A_{665} (c)

2.3.3 吸收系数 $\alpha(355)$

355 nm 波长处的吸收系数 α 能够表征有色溶解性有机质的浓度, $\alpha(355)$ 值越大, 表示有色溶解性有机质浓度越高^[15]。四种施肥方式下土壤 DOM 吸收系数 $\alpha(355)$ 的变化情况如图 5 所示, $\alpha(355)$ 的变化范围为 33.09~165.05, 其中 $\alpha(355)$ 含量最高的为 OG, 其值为 165.05, 相比 CK, 增加了 175.6%, 达到了显著水平; ST 相比于 CK, 其含量仅增加 11.7%, 没有显著性提升有色溶解性有机质含量, CF 处理下有色溶解性有机质含量最低, 相比 CK, CF 差异非常明

180.0% 和 180.0%; ST 处理下的三种特征参数没有显著变化, 仅分别增加 15.9%, 15.8% 和 15.1%; 而 CF 处理下土壤 DOM 的三种特征参数出现了明显的下降, 下降幅度分别为 41.0%, 41.3% 和 43.9%。有机肥能够有效增加土壤 DOM 的芳香性、疏水性以及平均分子量, 使溶解性有机质更加稳定, 其原因可能是有机肥的腐殖化程度高, 长期的有机肥施用增加了微生物和外源有机质的输入, 使得土壤分子结构变化, 复杂芳香族化合物的占比增加^[19]。而化肥的施用可能导致土壤矿物出现晶质化现象^[10-11], 从而导致土壤 DOM 结构的改变, 使 DOM 含量减少。

理其 A_{300}/A_{400} 值为 2.28 明显低于 3.5, 说明施用化肥处理下土壤中主要以胡敏酸为主, 而施用有机肥和施用秸秆处理下土壤中 A_{300}/A_{400} 值高于 3.5, 说明施用有机肥和秸秆的土壤中主要以富里酸为主。 A_{465}/A_{665} 值能够表征 DOM 中的蛋白质和碳水化合物的含量^[14]。由图 4(a,b,c) 可以看出, 不施肥、施用化肥、施用有机肥和施用秸秆四个处理之间皆存在显著性差异, A_{465}/A_{665} 值由高到低依次为施用秸秆、施用有机肥、不施肥、施用化肥。其中, 施用秸秆相比不施肥处理增长了 114.5%, 施用有机肥相比不施肥处理增长了 47.8%, 而施用化肥相比不施肥处理降低了 42.4%。

显, 达到了 44.7%。表明施用有机肥能够明显提高土壤中有色溶解性有机质的含量, 其原因可能是大量腐殖质输入, 使土壤 DOM 中生色团急剧增加^[2]。

2.3.4 S 值与 S_R 值

由表 2 可以看出四种施肥方式下, CF 的 $S_{275-295}$ 值相比于 CK 出现明显升高, 表明 CF 的土壤 DOM 的分子量降低, 而 CK 与 OG、ST 之间没有明显差异。 S_R 值能够表征 DOM 的来源组成^[2], 从表 2 可以看出 CF 处理明显提升了 S_R 值, 表明 CF 的土壤 DOM 结构特征改变, 而其他三组处理之间

没有显著性差异。相关研究表明,当 $S_R > 1$ 时,表征 DOM 的来源主要为生物源,当 $S_R < 1$ 时,表征 DOM 主要为外源^[20]。不施肥、施用有机肥与施用秸秆三种处理下,其 S_R 值均小于 1,因此三种处理下其外源特征十分显著。

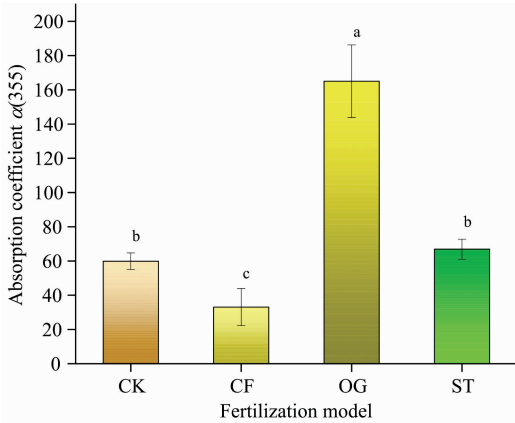


图 5 不同施肥处理下土壤 DOM 吸收系数 $\alpha(355)$

Fig. 5 $\alpha(355)$ of soil DOM under long-term different fertilization

表 2 不同施肥处理下的 S 值与 S_R 值

Table 2 S and S_R under four fertilization managements

	$S_{275\sim295}$	S_R
CK	0.005 94±0.000 473b	0.383±0.021 4b
CF	0.008 74±0.001 57a	1.08±0.340a
OG	0.007 07±0.000 491b	0.447±0.020 7b
ST	0.006 72±0.001 21b	0.408±0.071 3b

2.4 土壤 DOM 的特征参数相关关系

土壤 DOM 和特征参数的相关关系见表 3,四种不同施肥方式下,紫外特征参数之间的相关性揭示了各参数的内在关系。可以看出 $SUVA_{254}$ 与 $SUVA_{260}$ 显著相关,表明了土壤 DOM 的芳香性和疏水性密切相关,土壤 DOM 中的芳香性结构有很大可能存在于疏水组分中; A_2/A_3 与 $S_{275\sim295}$ 存在显著相关,表明了土壤 DOM 能够通过光降解将其中复杂的大分子有机质分解。 $SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{260}$ 、 $SUVA_{280}$ 、吸收系数 $\alpha(355)$ 均与土壤中 DOC 含量存在显著正相关; A_{300}/A_{400} 、 A_{165}/A_{665} 与土壤中 DOC 含量达到极显著正相关; $S_{275\sim295}$ 、 S_R 与土壤 DOC 含量分别达到显著负相关和极显著负相关。这些相关关系表明,紫外光谱吸收值、紫外光谱吸收比、S 值和 $\alpha(355)$ 是评价土壤 DOM 的结构复杂程度的重要指标。

表 3 土壤 DOM 与特征参数的相关关系

Table 3 The correlation analysis between soil DOM and Parameters of Ultraviolet-visible spectroscopy

	DOC	SVUA ₂₅₄	SUVA ₂₆₀	SUVA ₂₈₀	A_{250}/A_{365}	A_{300}/A_{400}	A_{165}/A_{665}	$\alpha(355)$	$S_{275\sim295}$	S_R
DOC	1									
SVUA ₂₅₄	0.502*	1								
SUVA ₂₆₀	0.571*	0.991**	1							
SUVA ₂₈₀	0.575*	0.964**	0.971**	1						
A_{250}/A_{365}	-0.434	-0.397	-0.347	-0.346	1					
A_{300}/A_{400}	0.841**	0.318	0.339	0.344	-0.201	1				
A_{165}/A_{665}	0.940**	0.490	0.501*	0.510*	-0.617*	0.840**	1			
$\alpha(355)$	0.572*	0.991**	0.996**	0.963**	-0.359	0.336	0.510*	1		
$S_{275\sim295}$	-0.633*	-0.202	-0.195	-0.202	0.801**	-0.421	-0.720**	-0.198	1	
S_R	-0.830**	-0.461	-0.455	-0.461	0.803**	-0.661**	-0.923**	-0.450	0.896**	1

注: * 和 ** 分别表示显著性水平 $p < 0.05$ 和 $p < 0.01$,下同

Notes: * and ** represent $p < 0.05$ and $p < 0.01$, the same as below

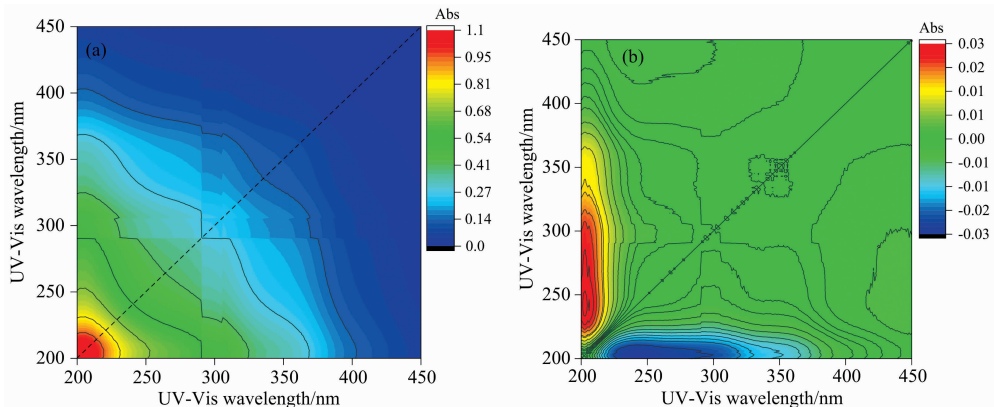


图 6 二维相关光谱图

(a): 同步图; (b): 异步图

Fig. 6 Two-dimensional correlation spectrum

(a): Synchronous map; (b): Asynchronous map

2.5 二维相关分析

为了进一步揭示土壤 DOM 化学结构对不同施肥方式的响应速度。将紫外可见光光谱数据中 200~450 nm 区域, 进行二维相关分析处理(2D-COS), 获得它们的同步、异步谱图。2D-COS 的同步映射通常包括自动峰和交叉峰。自动峰强度越大, 对外界扰动引起的光强变化的敏感性越高, 而交叉峰则反映了在两个不同光谱频率之间的光谱强度的协调变化。当强度变化的方向一致时, 表明在相应处交叉峰为正; 当强度变化方向不同时, 则表示相应交叉峰为负^[12]。图 6 中 UV-Vis 的同步(a)、异步(b)谱图可知, 不同施肥模式下, 响应最大的组分是 200, 250 和 350 nm 组分, 同时响应的先后顺序为 250 nm>350 nm>200 nm。

3 结 论

(1) 经过连续四年的试验, 有机肥和秸秆均能提高土壤

溶解性有机质的含量, 能够改善土壤肥力, 尤其是施用有机肥; 与之相反, 长期施用化肥明显降低土壤溶解性有机质的含量。

(2) 四种处理下土壤溶解性有机质的紫外-可见光吸收光谱曲线特征中, 有机肥的施用明显提高了土壤 DOM 吸光度, 表明有机肥处理的 DOM 中存在共轭结构且腐殖化程度高, 因而吸光能力较强; 同时有机肥处理的紫外光谱显示在 260~280 nm 处有吸收峰, 表明 DOM 发色团中可能有双键结构。

(3) 施用有机肥处理的 DOM 中 $SUVA_{254}$, $SUVA_{260}$, $SUVA_{280}$ 三种特征值均高于施用化肥处理和不施肥处理, 表明其土壤中 DOM 腐殖化程度高、芳香性和疏水性强。 A_2/A_3 和 $S_{275-295}$ 特征进一步表明了施用有机肥和施用化肥两者在 DOM 结构上的差异, 即施用有机肥下土壤 DOM 的结构趋向复杂化。

References

- [1] Zhang H, Zheng Y, Wang X C, et al. J. Environ. Manage., 2021, 294: 113041.
- [2] LIU Yan-yang, QIN Ji-hong, SUN Hui(刘堰杨, 秦纪洪, 孙 辉). Acta Sci. Circum. (环境科学学报), 2018, 38(9): 3662.
- [3] LIU Zhu, YANG Yu-sheng, ZHU Jin-mao, et al(刘 翥, 杨玉盛, 朱锦懋, 等). Acta Ecologica Sinica(生态学报), 2015, 35(19): 6288.
- [4] Ge Z, Gao L, Ma N, et al. Science of The Total Environment, 2021, 791: 148296.
- [5] ZHU Ning-mei, CUI Bing, LIU Dong-ping, et al(朱宁美, 崔 兵, 刘东萍, 等). Journal of Environmental Engineering Technology(环境工程技术学报), 2021: 1.
- [6] LI Xiao-lei, ZHANG Yu-jun, SHEN Feng-min, et al(李小磊, 张玉军, 申凤敏, 等). Scientia Agricultura Sinica(中国农业科学), 2020, 53(6): 1189.
- [7] WU Dong-ming, DENG Xiao, LI Yi, et al(吴东明, 邓 晓, 李 怡, 等). Jiangsu Agricultural Sciences(江苏农业科学), 2019, 47(3): 6.
- [8] SHI Li-hong, LI Chao, TANG Hai-ming, et al(石丽红, 李 超, 唐海明, 等). Chinese Journal of Applied Ecology(应用生态学报), 2021, 32(3): 921.
- [9] Yan L, Liu Q, Liu C, et al. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 184: 109616.
- [10] Yu G, Xiao J, Hu S, et al. Environ. Sci. Technol., 2017, 51(9): 4960.
- [11] Gartzia-Bengoetxea N, Virto I, Arias-González A, et al. Geoderma, 2020, 358: 113998.
- [12] Liu D, Yu H, Gao H, et al. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(15): 19400.
- [13] CHEN Zhao-yu, LI Si-yue(陈昭宇, 李思悦). Environmental Science(环境科学), 2021, 42(1): 195.
- [14] Cerdan M, Sanchez-Sanchez A, Jorda J D, et al. Science of the Total Environment, 2016, 553: 340.
- [15] GAO Jie, JIANG Tao, LI Lu-lu, et al(高 洁, 江 韬, 李璐璐, 等). Environmental Science(环境科学), 2015, 36(1): 151.
- [16] ZHU Jin-jie, ZOU Nan, ZHONG Huan, et al(朱金杰, 邹 楠, 钟 寰, 等). Acta Sci. Circum. (环境科学学报), 2020, 40(7): 2528.
- [17] GUO Wan-li, WU Jun, CAI Li-qun, et al(郭万里, 武 均, 蔡立群, 等). Journal of Soil and Water Conservation(水土保持学报), 2020, 34(1): 283.
- [18] Xiao J, He X, Hao J, et al. Biogeosciences, 2016, 13(12): 3607.
- [19] Kastner M, Miltner A. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2016, 100(8): 3433.

Response of Dissolved Organic Matter Chemical Properties to Long-Term Different Fertilization in Latosol: Insight From Ultraviolet-Visible Spectroscopy

ZHAO Xiong-wei¹, WU Dong-ming², LI Qin-fen², WANG Xu^{1*}, CHEN Miao²

1. College of Ecology and Environment, Hainan University, Haikou 570228, China

2. Environment and Plant Protection Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China

Abstract Dissolved organic matter (DOM) is the most active part of the soil, which is important ecological environment significance. It can provide a basis for soil fertilization management to clarify the impact of different fertilization methods on the chemical properties of DOM. Based on different fertilization methods for four years, this experiment is combined with UV-Visible absorption spectroscopy to explore the changes in dissolved organic matter chemical properties in soil. Four treatments were set up in the experiment: CK (non-fertilization); CF (chemical fertilization); OG (organic fertilization); ST (straw). The results show that, compared with the CK group, the DOC content of OG and ST are 95.97 and 104.89 mg · kg⁻¹, which are 129% and 141% of the CK group. On the contrary, the DOC content of CF is 15.32 mg · kg⁻¹, which is 21% of the CK group. OG significantly increase the content of colored dissolved organic matter (CDOM, represented by $\alpha(355)$), which is 2.76 times that of the CK group, and there is a change in ST inconspicuous; CF significantly reduces the CDOM content, which was only 0.55 times of the CK group. The application of OG caused redshift phenomenon in the ultraviolet absorption curve of soil, indicating the application of OG can increase the conjugated double bond substances and the degree of humification of the soil DOM; Compared with CK, the characteristic constants SUVA₂₅₄, SUVA₂₆₀, and SUVA₂₈₀ of DOM in OG were increased, revealing that the application of organic fertilization could improve the aromaticity, hydrophobic components and humification degree of DOM, the increase in straw treatment was not obvious, but the application of CF showed a significant decrease; The absorbance ratio A_{250}/A_{354} was significantly increased compared to CK and CF, indicating that the application of chemical fertilization reduced the DOM molecule, but OG and ST treatments did not change significantly; the application of straw resulted in a significant increase in A_{465}/A_{665} , indicating that straw could effectively increase the content of protein and carbohydrate in DOM; A_{300}/A_{400} was greater than 3.5 under the application of OG and ST, and it showed this main soil DOM was rich in fulvic acid, while under the application of CF, A_{300}/A_{400} was significantly lower than 3.5, showing that the main soil DOM was humic acid. Application of CF showed $S_R > 1$, $S_R < 1$ of CK, OG, and ST which also showed that organic fertilizer and straw could increase molecular weight. In summary, the organic fertilization and straw can effectively increase the soil DOM content and improve soil fertility; especially the application of OG, can increase the conjugated substances, humification degree, hydrophobic ratio, aromaticity and molecular weight of soil DOM. On the contrary, long-term application of CF cause the fertility of the cultivated layer reduced.

Keywords Dissolved organic matter; Chemical property; Fertilization method; UV-Visible absorption spectroscopy

(Received Jul. 4, 2021; accepted Mar. 15, 2022)

* Corresponding author